第 27 卷 第 3 期 2015 年 5 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.3 May 2015

全固态钢筋混凝土Cl^-选择电极的制备与性能研究

高永晶[1] 郝敬丽[1] 董泽华[1,2]

1. 华中科技大学化学与化工学院 材料化学与服役失效湖北省重点实验室 武汉 430074;
2. 湖北文理学院化工与食品学院 襄阳 433500

摘要:采用高纯银箔 (99.99%) 的电化学氧化法制备了全固态卷压式Ag/AgCl电极,并用于混凝土中的Cl^-浓度检测。该Cl^-选择电极具有较大的比表面积和交换电流密度,以及较低的温度系数。在模拟混凝土孔隙液中的测试表明:相比粉压式Ag/AgCl电极,卷压式电极具有更接近理论值的线性电压响应斜率 (−58.2 mV) 和电位稳定性,在230 d内电位波动不大于4 mV。混凝土中Cl^-浓度测量表明:通过将电极表面包裹了一层PVA凝胶电解质薄膜,可显著提高其Cl^-电位响应稳定性和抗干扰能力,且电极电位与混凝土中的lg[Cl^-]之间具有良好线性度。表面分析证明,该卷压式电极不仅增加了电极的活性表面积,提高了电极的稳定性与反应活性;同时,借助于AgCl/Ag的多层堆叠,增强了AgCl颗粒与Ag基体间的附着力,提高了混凝土中Cl^-的检测可靠性和电极的使用寿命。

关键字: Ag/AgCl电极 Cl^-选择电极 混凝土 电极电位
中图分类号:TQ178 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2015)03-0211-08

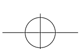
Preparation and Properties of Solid-state Chloride Ion Selective Electrode for Detecting Chloride Ions in Concrete

GAO Yongjing[1], HAO Jingli[1], DONG Zehua[1,2]

1. Hubei Key Laboratory of Materials Chemistry and Service Failure, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
2. School of Chemical and Food Sciences, Hubei Institute of Arts, Xiangyang 433500, China

Abstract: An all solid-state and roll-shape Ag/AgCl electrode for detecting chloride ions in concrete was prepared by electrochemical oxidation of high purity (99.99%) silver foil. Electrochemical measurement results indicate that in comparison with the conventional powder moulding Ag/AgCl electrode, the novel chloride ion selective electrode has a larger exchange current density, higher specific surface area and lower temperature coefficient; by means of the electrode a better linearity is revealed of the potential response slope (−58.2 mV) versus Cl^- concentration in an artificial pore solution of concrete, which is close to the theoretical value; besides, the novel electrode also exhibits a rather stable potential for a period of 230 d with fluctuations less than 4 mV. The experimental results in concrete shows that the performance of the all solid-state and roll-shape electrode, such as its linearity of potential response to lg[Cl^-] and anti-interfere capability can significantly be improved by wrapping the electrode with a thin film of polyvinyl alcohol gel electrolyte. The mor-

定稿日期:2014-08-03
基金项目:国家自然科学基金项目 (50971064) 资助
作者简介:高永晶,女,1988年生,硕士生
通讯作者:董泽华,E-mail: zehua.dong@gmail.com,研究方向为腐蚀电化学及监测理论与方法
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.230



phology observation reveals that the novel Ag/AgCl electrode has a higher active surface area, which may be beneficial to the stability and the sensitivity of ion selection. In addition, the close stacked and layer by layer structure of the all solid-state and roll-shape AgCl/Ag electrode also enhances the adhesion of AgCl particulates to the Ag foil, which further improves its reliability on chloride detection and its service life in concrete.

Key words: Ag/AgCl electrode, chloride ion selective electrode, concrete, electrode potential

1 前言

Cl^-是引起混凝土钢筋局部腐蚀的主要因素[1-4]。在混凝土中，Cl^-分别以结合和游离两种形式存在，只有自由Cl^-才对钢筋产生锈蚀作用[5,6]。因此，实时准确的监测混凝土自由Cl^-浓度对钢筋混凝土结构的耐久性评价具有重要意义[7-10]。

目前，混凝土内Cl^-浓度通常以化学分析法[11-14]为基准，需将混凝土破碎取样，对混凝土整体结构有损伤，且难以用于在线监测。当前混凝土中Cl^-浓度在线测量主要分为电化学[15-19]与物理法[20-22]两类，董飒英等[21]将光纤传感技术用于混凝土下Cl^-浓度的检测，此法操作简单、检测迅速，但无法实现Cl^-浓度连续重复检测。Tripathi 等[20]利用太赫兹时域光谱法 (THz-TDS) 测定混凝土结构中的Cl^-浓度，因其易散射且需对混凝土样品精细处理使实际混凝土中应用困难。

电化学方法中，由于Ag/AgCl电极电位与Cl^-浓度响应之间符合Nernst方程，因而Cl^-选择电极一直是研究重点[17-19,23,24]。在电极制作工艺上[25]，为了满足混凝土下的长期使用，Cl^-选择电极必须具备机械性能好、工作寿命长、抗干扰能力强，并有良好电位响应灵敏度和稳定性特点。Climent 等[19]采用电解银丝制备Ag/AgCl电极，并将其应用于混凝土中，但制备的电极寿命短、机械强度差，且无法测定混凝土中低浓度的Cl^-。Dong 等[18]将电解银丝电极固定于不锈钢桶中组成传感器，但并未在实质上提升Ag/AgCl电极的总体性能。赵炜璇等[15]以AgCl/Ag粉体为基体，通过热压成型，制作了粉压式Ag/AgCl电极并用于混凝土Cl^-含量测试，然而粉体电极易于粉化剥离[26]，导致电极导电性变差，同时有限的裸露面积使得电极易受污染物覆盖，堵塞电极内部微孔，影响电极的响应灵敏度。

本文采用一种新的设计方案，制备了卷压式Ag/AgCl复合电极，该电极采用99.99%银箔 (厚60 mm) 为基体，通过在盐酸中阳极氧化后紧密卷绕多圈成型。卷压式Ag/AgCl电极一方面保留了电解法[27,28]制作简单、使用方便的优点，另一方面又极大地增加了电极中Ag/AgCl接触面积，有利于电极保持较好的可逆性。通过在电极表面包覆PVA凝胶电解质薄膜，可增加电极周围湿度，从而提高电极对Cl^-响应的稳定性和测量准确度。

2 实验方法

银箔 (纯度99.99%，厚60 mm)，浸入浓氨水→浓硝酸→丙酮→蒸馏水后备用。取两片银箔分别作为工作电极与对电极，于1 mol/L的HCl溶液中，恒电流极化3 h，电流大小为2 mA/cm^2[27]，使银箔表面生成均匀的AgCl层。在银箔的端面焊接 ϕ 0.6 mm的Ag丝，并用环氧树脂密封，同时以焊接银丝的一端为轴心将银箔由外至内紧密卷绕至少20圈，然后在其外层包裹一层聚乙烯醇凝胶电解质，最后使用碾压机碾压密实即得到卷压式Ag/AgCl电极，如图1所示。制备的电极放置于0.1 mol/L的KCl溶液中避光保存。所有实验试剂均为分析纯。

粉压式电极制备：利用球磨法将摩尔比为1∶1.1的$AgNO_3$ (分析纯) 和NaCl (分析纯) 原料粉体，加助磨剂球磨几小时后，用去离子水充分洗涤，得到AgCl白色粉体，干燥后与Ag粉 (3N，200目) 按一定比例混合进行二次造粒，再冷压成电极坯体，高温烧结成型，冷却后与Ag棒 (ϕ 2.5 mm×20 mm) 进行螺纹连接，封装得Ag/AgCl粉压电极，整个制备过程在暗室中避光完成[29,30]。

采用质量比为0.5∶1∶2的水：普通波特兰水泥：标准砂 (ISO679 EN 196-1) 制备新鲜砂浆，并在内掺入Cl^-含量为0，0.6%，0.9%，1.1%，1.3%，2.5%，3.2%。最后将砂浆浇筑于7 cm×7 cm×7 cm的模具中，经振实台振捣密实后将卷压式Ag/AgCl电极埋置于混凝

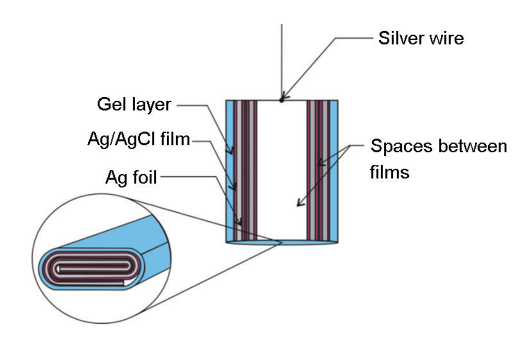


图1 卷压式Ag/AgCl电极横截面示意图

Fig.1 Schematic diagram of rolled Ag/AgCl electrode

土砂浆中 (图2)，24 h后脱模，再将混凝土块放入自来水中养护，养护期间对Cl^-电极进行电位监测。

电化学测试采用CS350电化学工作站进行，测试基于传统三电极体系，以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比，Pt片为辅助，于室温 (25 ℃) 下进行 (考察温度影响除外)。

将卷压式Ag/AgCl电极浸入Cl^-浓度为0.01 mol/L的模拟孔溶液中，然后对其电位进行长期监测。将卷压、粉压式Ag/AgCl电极依次放入含Cl^-浓度为0.001~1 mol/L的模拟孔溶液中，测定电极电位与lg[Cl^-]之间线性关系。

采用电化学阻抗 (EIS) 测试电极的阻抗特性，EIS频率范围为10^{-2}~10^5 Hz，交流幅值5 mV。采用

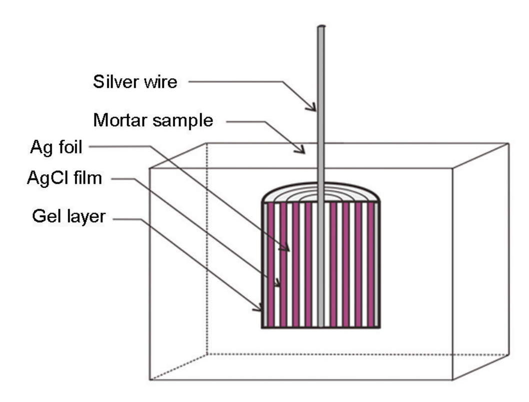


图2 埋有卷压式Ag/AgCl电极的混凝土砂浆试块截面图

Fig.2 Schematic arrangement of Ag/AgCl electrode embedded in mortar

动电位极化测量电极的交换电流密度和可逆性，电位扫描区间为−150~250 mV，扫速为1 mV/s。

实验采用Sirion200场发射扫描电镜 (FESEM) 及EDAX Inc.GENESIS能谱仪对Ag/AgCl电极表面进行形貌及成分分析。

3 结果与结论

3.1 电极微观形态和成分分析

采用扫描电镜 (SEM) 观察了Ag/AgCl电极表面形貌，如图3所示。图3a和b分别显示了卷压式Ag/AgCl电极的表面膜层结构及其化学成分。可以看出，AgCl膜层在电极表面均匀分布，微粒尺寸在1~2 μm之间，且微粒与微粒间排列紧密。张燕等[31]指出电解得到均匀的AgCl膜层对电极的性能至关重要,膜层良好的坚固度和致密性有利于电极的稳定性和Nernst响应。EDX分析表明，Ag∶Cl≈1∶1，可知电极表面膜层主要成分为AgCl。由于该电极采用Ag箔为基体，大大增加了Ag/AgCl界面接触面积，减小了电极因长期浸泡导致AgCl消耗而使基体外露所造成电位不稳的风险。而粉压式电极 (图3c和d) 由粉末压制而成，微粒尺寸较小 (达nm级)，电极表面呈现明显光亮区 (Ag集中，其能谱分析如图3d) 及暗区 (AgCl集中)，且粉体间相互堆叠形成的纳米级微孔有利于离子迁移。然而一旦有污染物覆盖孔道将严重损害离子交换能力，导致电位不稳。

3.2 电极的长期稳定性测试

将3只卷压式电极浸入Cl^-浓度为0.01 mol/L的

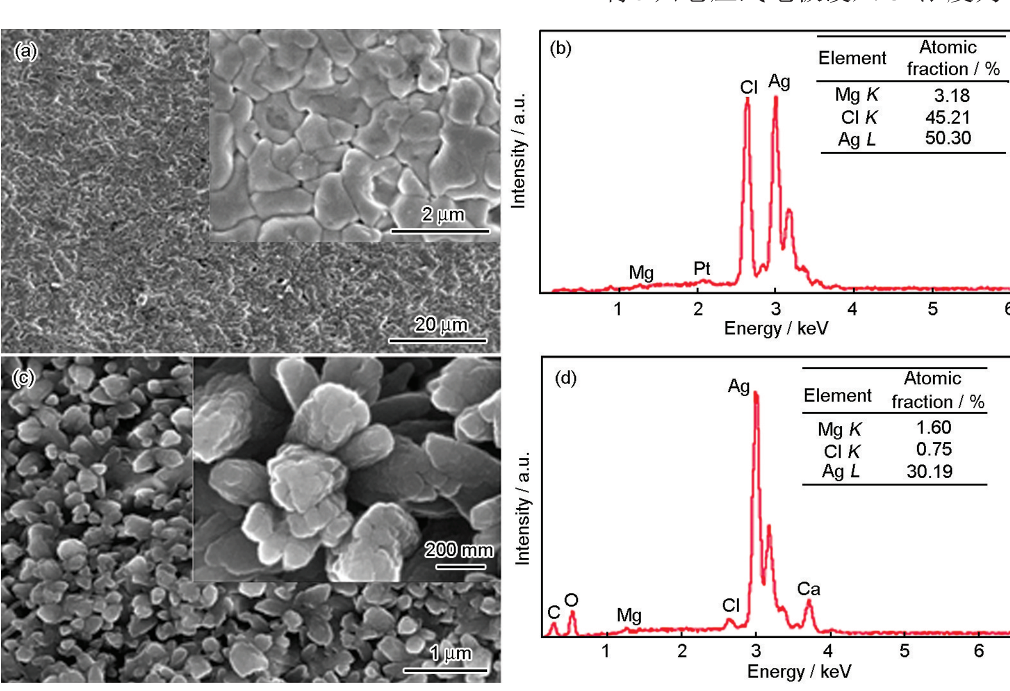
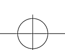


图3 卷压和粉压式电极的SEM像及其成分分析

Fig.3 SEM images (a, c) and EDS results (b, d) of rolled Ag/AgCl electrode (a, b) and powdery Ag/AgCl electrode (c, d)



模拟孔溶液中，于室温下测定电极在模拟孔溶液中浸泡230 d内电极电位随时间的变化曲线，如图4a。测试过程中溶液每2周更换一次，确保pH值恒定，同时容器口用塑料膜覆盖，防止水分挥发。图4a显示，电极在230 d内稳定性良好，平均电极电位波动在4 mV之内，3只平行电极在实验测试初期偏差较大，最大电位差值达4.5 mV左右，随着电极浸泡时间的延长，电极与溶液达到充分平衡状态，各电极间的偏差变小，表明电极电位的重现性较好。

图4b显示了卷压式Ag/AgCl电极埋置于内掺不同量Cl^-的混凝土试块中，其电极电位随试块在水中养护龄期的变化趋势。可见Ag/AgCl电极电位随着Cl^-掺量增加呈下降趋势，符合Nernst规律。随着养护时间增加，电极电位出现先增大后趋于稳定的变化，即试样刚浸入水中1~20 d内电极电位上升迅速，养护46 d后各电极的电位均趋于稳定，电位在较小范围内波动。其原因可能是养护初期，水泥水化过程中结合了部分Cl^-[32-34]，使得游离的Cl^-含量减少导致电极电位升高，此外水化过程中混凝土温度升高也会导致电极电位波动，水化过程完成后，混凝土孔溶液中Cl^-含量相对稳定，电极电位波动趋于平缓。从图4b来看，卷压式Ag/AgCl电极在混凝土中具有较好的电位稳定性和重现性。

3.3 电极的Cl^-响应特性

图5a为Ag/AgCl电极在模拟孔溶液中的标准曲线及线性拟合结果，圆圈表示相同Cl^-浓度下电极电位的理论值。卷压式电极 (矩形) 的电位响应较理论值偏高，线性拟合斜率 (−58.2 mV) 接近于理论值 (−59.06 mV)，拟合残差较低 (5.615×10^{-5})，线性度较好。粉压式电极 (三角形) 电位响应的线性拟合斜率 (−44 mV) 偏离理论值 (−59.06 mV) 较大，拟合残差 (2.170×10^{-4}) 较高，线性响应度较差。埋置于混凝土中的卷压式Ag/AgCl电极的工作曲线如图5b，拟合结果如表1所示。图5b显示了不同养护龄期的电极电位E与lg[Cl^-]的线性关系。可见在混凝土养护初期，斜率绝度值较小，离散度较大；但经过46 d后，电极对Cl^-的响应基本达到稳定，其拟合斜率基本恒定，离散度明显减小。原因是水泥水化初期，Cl^-的结合使得电极电位出现上升趋势，尽管Cl^-的结合量随Cl^-浓度增大而增大，但存在最大吸附

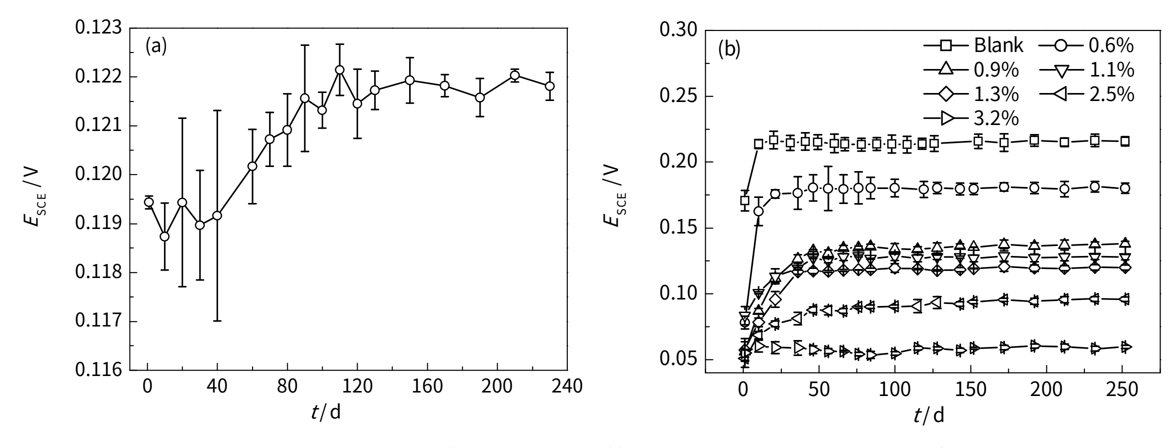


图4 卷压式Ag/AgCl电极在模拟孔溶液和内掺Cl^-的混凝土中的电位随时间变化曲线

Fig.4 Potential curves of the rolled Ag/AgCl electrode in simulated pore solution (a) and in Cl^- containing mortar specimen (b) versus time

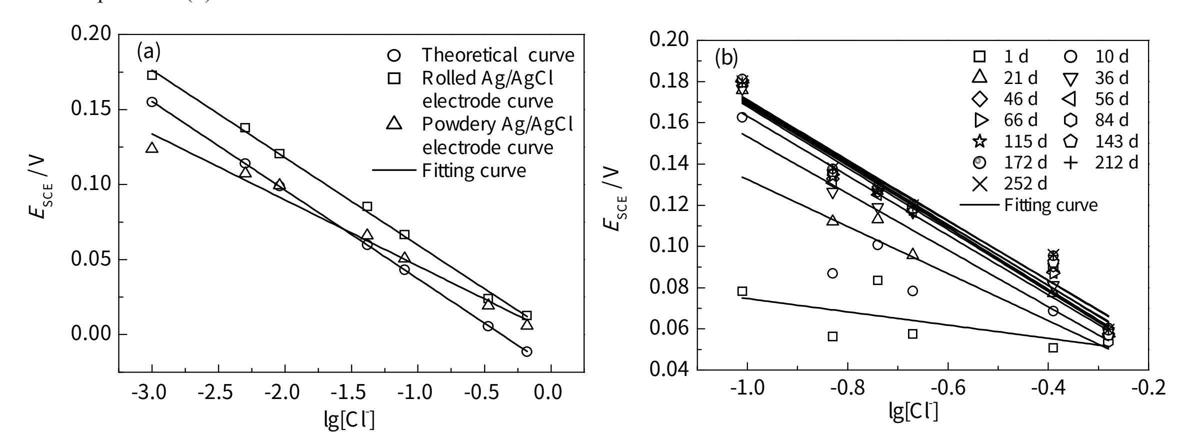


图5 Ag/AgCl电极在模拟孔溶液中和内掺Cl^-的混凝土中的工作曲线

Fig.5 Working curves of Ag/AgCl electrode in simulated pore solution (a) and Cl^- containing mortar specimen (b)

量[35],导致低氯含量的混凝土中自由Cl^-含量受水化影响较大而高氯含量的混凝土则受其影响小。水化过程结束后,混凝土内部Cl^-趋于稳定,电极电位波动减小。由表1中拟合结果可知,46 d后工作曲线斜率稳定在−0.14 V左右,混凝土内卷压Ag/AgCl电极的电位E与$\lg[Cl^-]$的工作曲线可表示为E (V)= $0.02339-0.1475\lg[Cl^-]$ (实验中Cl^-浓度为其占水泥的质量分数,将质量分数转化成摩尔浓度 (mol/L),可按下式计算:

$$\left[Cl^-\right]=\frac{1000\times w_{Cl}\times m_{cem}}{35.5\times7\times7\times7} \quad (1)$$

其中,w_{Cl}代表内掺Cl^-质量分数 (占水泥质量),m_{cem}代表水泥质量。

3.4 电极的电化学特性

电化学阻抗 (EIS) 通常用来研究电极表面电荷转移和传质过程,以此来评估电极的稳定性和可逆性。图6显示了Ag/AgCl电极在0.1 mol/L NaCl溶液中的EIS。根据图6a中的等效电路,对实验曲线进行拟合,结果如表2所示。其中,R_s代表参比电极与Ag/AgCl电极间的溶液电阻,R_{ct},C_{dl}为电极反应的电荷传递电阻及AgCl膜层电容,W_s表示粒子在AgCl固体电解质中的Warburg扩散阻力。因电极表面粗糙,拟合电路中用常相位角元件CPE来代替电容C_{dl}。

表2中,由于卷压式Ag/AgCl电极表面致密膜层存在,在一定程度上增大了电解液离子进出电极的阻力,因此其R_s稍大于粉压式电极。图6中,高频区半圆环与电极表面的R_{ct}和C_{dl}有关,可见卷压式电极具有更小的R_{ct} (70.93 Ω·cm²)。同时,卷压式电极具有较小的C_{dl}-Y和较大的C_{dl}-n,表明其表面膜层较致密且均匀性较好。从低频阻抗来看,粉压式Ag/AgCl电极未出现扩散过程,而卷压式Ag/AgCl电极出现了明显的扩散阻抗,原因可能是卷压式电极表面微孔通道较为曲折,增加了离子的扩散阻力,因而低频区表现为扩散控制。

采用极化曲线评价了Ag/AgCl电极在0.1 mol/L

表1 卷压式Ag/AgCl电极在内掺Cl^-的混凝土中工作曲线的拟合结果

Table 1 Fitting results of working curves for rolled Ag/AgCl electrode embedded in Cl^- containing mortar

Time / d	1	21	46	84	143	212	252
Slope	−0.0322	−0.1375	−0.1499	−0.1533	−0.1484	−0.1434	−0.1444
R^2	0.2673	0.8428	0.9510	0.9486	0.9477	0.9401	0.9403

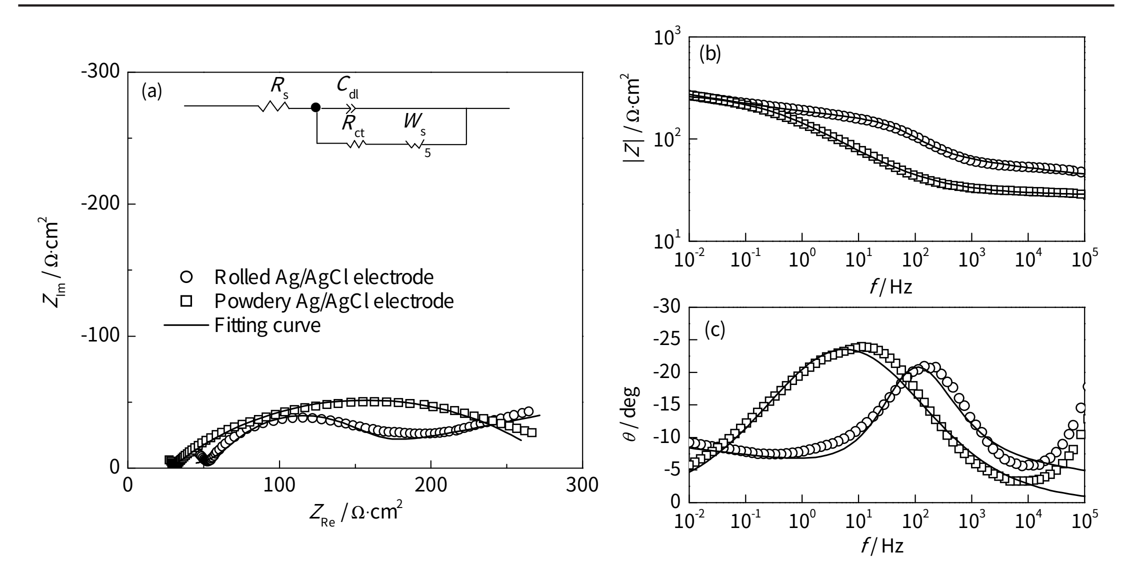


图6 Ag/AgCl电极在0.1 mol/L NaCl水溶液中的EIS曲线

Fig.6 Ngquist (a) and Bode (b, c) plots of Ag/AgCl electrode in 0.1 mol/L NaCl solution

表2 相同测试溶液中Ag/AgCl电极EIS曲线拟合结果

Table 2 Fitting results of EIS curves for Ag/AgCl electrode in 0.1 mol/L NaCl solution

Ag/AgCl electrode	R_s / Ω·cm²	R_{ct} / Ω·cm²	C_{dl}-Y / F·cm⁻²	C_{dl}-n	W_S-R / Ω·cm²	W_S-Y / F·cm⁻²	W_S-n
Rolled	29.23	70.93	0.000162	0.7148	1645	0.00082	0.2142
Powdery	28.37	257.8	0.00217	0.4843	---	---	---

NaCl溶液中交换电流密度，如图7。极化曲线可反映电极表面电子转移步骤的动力学过程，交换电流密度越大，则表明Ag与Ag^+之间交换电子的速率越快，即电极抗极化能力强。实验测量的极化电位与lg*I*之间呈现良好的指数关系。结合Tafel拟合可知，卷压式电极的交换电流密度 (3.77×10^{-4} A/cm²) 较粉压式电极 (2.22×10^{-4} A/cm²) 大，即卷压式电极表面电子传递过程更快，这也从动力学角度解释卷压式电极对Cl^-的响应灵敏度比粉压式电极高的原因。卷压式Ag/AgCl电极具有较大的交换电流密度归因于其较大活性比表面积 (与溶液接触部分)，由于采用了卷绕式银箔为基体，为AgCl膜层提供足够多的附着位点以及Ag与AgCl颗粒之间的界面接触面积。

3.5 电极的温度敏感性

由Nernst方程可知，电极电位是温度的函数，温度的变化必然引起电极电位的波动，实验研究了15~75 ℃的温度区间内，Ag/AgCl电极电位随时间的变化 (如图8a所示)，测试溶液为0.1 mol/L NaCl的模拟孔溶液，温度梯度为10 ℃。

随温度的上升，Ag/AgCl电极电位升高，对电极电位*E*(*vs.* SCE (25 ℃)) 与温度*T*的线性拟合表明：卷压和粉压式电极的温度系数分别为0.33 mV/℃，0.26 mV/℃，表明卷压式电极对温度的变化更敏感。线性相关系数R^2分别为0.9779和0.6710，说明粉压式电极电位与温度的线性关系离散度较大，温度变化对其电位波动响应较卷压式电极大。鉴于卷压式电极的电位与温度有较好的线性关系，在测试过程中可以结合温度传感器，校正由温度引起的电位波动。

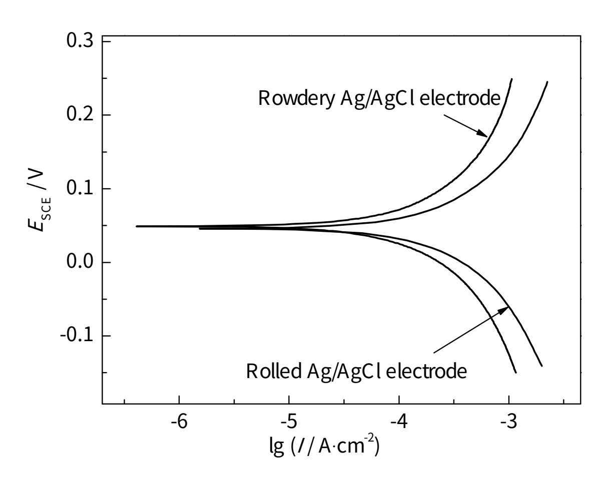


图7 Ag/AgCl电极在0.1 mol/L NaCl溶液中的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of Ag/AgCl electrode in 0.1 mol/L NaCl solution

3.6 电极对阻锈剂的抗干扰能力

拌入阻锈剂是混凝土工程的重要钢筋防锈方法，然而胺类阻锈剂中含有游离的氨，氨能加速氯化银的溶解，为此，我们考查了胺类缓蚀剂 (二甲基乙醇胺，DMEA) 对Ag/AgCl电极响应的影响。将卷压式电极置于Cl^-浓度为0.1mol/L的模拟孔溶液中，并向其中添加DMEA，使其浓度分别为0，0.05，0.1 mol/L，浸泡230 d，观察电极电位的变化。图8b中，随着DMEA浓度增加，电极电位减小，但减小量不大，相比于空白样，卷压式电极在0.05 mol/L的DMEA中负移5 mV，在0.1 mol/L的DMEA中负移8 mV。浸泡初期 (30 d内)，浸泡在含缓蚀剂 (DMEA) 溶液中的电极电位均有一定幅度下降，原因是卷压式电极表面的部分AgCl溶解，发生了Ag^+溶解反应，$AgCl+2NH_3\cdot H_20\rightarrow[Ag(NH_3)_2]^++Cl^-+H_2O$，反应造成了电

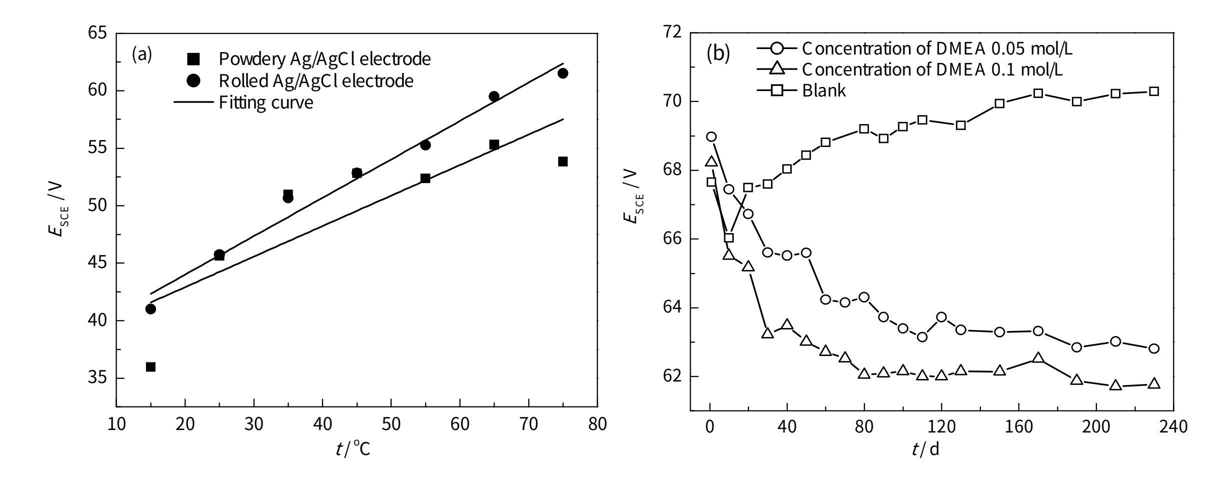


图8 Ag/AgCl电极在0.1 mol/L NaCl的模拟孔溶液中的电位随温度的变化及卷压式电极在DMEA缓蚀剂存在下的电位随时间变化

Fig.8 Potential of Ag/AgCl electrode in 0.1 mol/L NaCl containing simulated pore solution versus temperature (a) and time (b) in the presence of DMEA inhibitor

表3 化学分析与传感器测定的混凝土中Cl^-含量对比

Table 3 Comparison of chloride content in concrete by chemical analysis and Ag/AgCl electrode

Chloride content with mixed / %	Acid soluble c_a / mol·L^{-1}	Water soluble c_w / mol·L^{-1}	Chloride sensor c_s / mol·L^{-1}	Error ratio E_r / %
0.6	0.435	0.0996	0.000858	99.14
0.9	0.657	0.154	0.00522	96.61
1.1	0.794	0.302	0.00688	97.72
1.3	0.961	0.386	0.00988	97.44
2.5	1.812	0.662	0.0299	95.48
3.2	2.290	1.099	0.109	90.08

Note: c_a and c_w represent the chloride content in concrete powder measured by acid soluble and water soluble methods, respectively. c_s: chloride content calculated by working curves of Ag/AgCl electrode in simulated pore solution (E(V)=0.00152-0.0582lg[Cl^-]), error ratio $E_r = \frac{c_w - c_s}{c_w} \times 100$

极表面的Ag^+溶解，使电极电位下降。30 d后AgCl的溶解达到平衡，电极电位趋于稳定，波动在2 mV之内。上述实验表明,卷压式Ag/AgCl电极在缓蚀剂DMEA存在下电位偏移较小，其抗污染性能较强。

3.7 讨论

本文制备的卷压式Ag/AgCl电极在模拟混凝土孔隙液中其电极电位E与lg[Cl^-]具有良好的线性关系。然而，钢筋混凝土结构因其具有复杂多孔、多相共存且不均匀性的特点增加了准确检测其Cl^-浓度的难度。实验以经典破型取样、滴定分析方法对测量混凝土中的Cl^-浓度，并与该电极在混凝土中的测试结果进行对比，结果如表3。其中c_a与c_w分别代表混凝土中的总氯和自由氯浓度，可见二者之间相差较大。许多研究也表明[13,36]，由于混凝土中有相当部分Cl^-与混凝土中的水泥水化石形成化学结合，导致c_a往往大于c_w。其次，混凝土结构密实度较高、湿度较低，孔溶液较难在电极表面形成连续的液膜，造成响应误差。实验完成后的样品破型观测发现，Ag/AgCl电极表面部分被沙砾紧密覆盖，形成了“死区”。如果将整个Ag/AgCl电极视为无数个微电极并联组成，那么被沙砾覆盖的微电极由于其周边氯离子浓度偏低，导致该微电极的电极电位偏高，无数个偏高的微电极与正常微电极的耦合，则导致整个Ag/AgCl电极的电位值偏正，因而根据Nernst方程计算的Cl^-浓度c_s也就偏低。

考虑到表3中大多数电极测量的Cl^-浓度与真实值c_w之间的偏差为一定值，可定义校正系数λ，以根据Ag/AgCl电极电位值计算混凝土内自由Cl^-浓度c_w，即$c_w=\lambda c_s$，其中$\lambda=1/(1-E_r)$。

卷压成型的Ag/AgCl电极机械强度较好，层与层之间相互堆叠防止了AgCl沉积膜的过早脱落，延长了电极的使用寿命。埋置于混凝土中的卷压式Ag/AgCl电极表面采用薄层凝胶电解质包裹，增加了电极周围湿度、电极响应速度和电极电位的稳定性。

4 结论

(1) 卷压式Ag/AgCl电极的表面膜层致密均匀，其对Cl^-的响应灵敏度较高，交换电流密度较大，表明卷压式Cl^-选择电极的抗极化能力好于粉压型Ag/AgCl电极；卷压式电极具有一定的抗有机胺阻锈剂干扰的能力，在低于0.1 mol/L DMEA的模拟混凝土孔隙液，其电极电位波动较小。

(2) 卷压式Ag/AgCl电极无论在模拟孔溶液和混凝土试样中，其电位与lg[Cl^-]均符合线性关系；但由于混凝土复杂的物理化学特性，其测量结果与化学分析法相差较大，但通过误差修正公式，仍可用于监测混凝土中的自由氯浓度，且其长期稳定性较好，表明该电极适于混凝土中长期Cl^-浓度监测。

参考文献

[1] 徐国良, 王彩辉. 结构混凝土耐久性影响因素的研究进展与探讨[J]. 材料导报, 2013, 27(11): 111

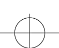
[2] Glass G, Buenfeld N. Chloride-induced corrosion of steel in concrete [J]. Prog. Struct. Mater. Eng., 2000, 2(4): 448

[3] Sun W, Mu R, Luo X, et al. Effect of chloride salt, freeze-thaw cycling and externally applied load on the performance of the concrete [J]. Cem. Concr. Res., 2002, 32(12): 1859

[4] 刘荣桂, 陈好, 颜庭成. 氯盐环境条件下预应力混凝土氯离子侵蚀模型研究 [J]. 混凝土, 2006, (9): 1

[5] 王小刚, 史才军, 何富强等. 氯离子结合及其对水泥基材料微观结构的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(2): 187

[6] Suryavanshi A, Scantlebury J, Lyon S. Corrosion of reinforcement



steel embedded in high water-cement ratio concrete contaminated with chloride [J]. Cem. Concr. Compos., 1998, 20(4): 263

[7] Shi X, Xie N, Fortune K, et al. Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview [J]. Constr. Build. Mater., 2012, 30: 125

[8] Pack S W, Jung M S, Song H W, et al. Prediction of time dependent chloride transport in concrete structures exposed to a marine environment [J]. Cem. Concr. Res., 2010, 40(2): 302

[9] Apostolopoulos C A, Demis S, Papadakis V G. Chloride-induced corrosion of steel reinforcement-mechanical performance and pit depth analysis [J]. Constr. Build. Mater., 2013, 38: 139

[10] Ann K, Ahn J, Ryou J. The importance of chloride content at the concrete surface in assessing the time to corrosion of steel in concrete structures [J]. Constr. Build. Mater., 2009, 23(1): 239

[11] 庄其昌, 金祖权. 混凝土中氯离子浓度测定方法 [J]. 粉煤灰, 2010, (1): 25

[12] Muralidharan S, Vedalakshmi R, Saraswathi V, et al. Studies on the aspects of chloride ion determination in different types of concrete under macro-cell corrosion conditions [J]. Build. Environ., 2005, 40(9): 1275

[13] Castellote M, Alonso C, Andrade C, et al. Alkaline leaching method for the determination of the chloride content in the aqueous phase of hardened cementitious materials [J]. Cem. Concr. Res., 2001, 31(2): 233

[14] Haque M, Kayyali O. Free and water soluble chloride in concrete [J]. Cem. Concr. Res., 1995, 25(3): 531

[15] 赵炜璇, 巴恒静. Ag/AgCl 氯离子传感器在混凝土中的应用 [J]. 功能材料, 2010, A(02): 371

[16] Montemor M, Alves J, Simoes A, et al. Multiprobe chloride sensor for in situ monitoring of reinforced concrete structures [J]. Cem. Concr. Compos., 2006, 28(3): 233

[17] Elsener B, Zimmermann L, Böhni H. Non destructive determination of the free chloride content in cement based materials [J]. Mater. Corros., 2003, 54(6): 440

[18] Dong S G, Lin C J, Hu R G, et al. Effective monitoring of corrosion in reinforcing steel in concrete constructions by a multifunctional sensor [J]. Electrochim. Acta, 2011, 56(4): 1881

[19] Climent Llorca M A, Viqueira Pérez E, López Atalaya M M. Embeddable Ag/AgCl sensors for in-situ monitoring chloride contents in concrete [J]. Cem. Concr. Res., 1996, 26(8): 1157

[20] Tripathi S R, Ogura H, kawagoe H, et al. Measurement of chloride ion concentration in concrete structures using terahertz time domain spectroscopy (THz-TDS) [J]. Corros. Sci., 2012, 62: 5

[21] 董飒英, 廖延彪, 田芊等. 光纤传感技术在腐蚀监测中的应用 [J]. 分析科学学报, 2004, 20(5): 546

[22] Kohri M, Ueda T, Mizuguchi H. Application of a near-infrared spectroscopic technique to estimate the chloride ion content in mortar deteriorated by chloride attack and carbonation [J]. J. Adv. Concr. Technol., 2010, 8(1): 15

[23] Du R G, Hu R G, Huang R S, et al. *In situ* measurement of Cl^- concentrations and pH at the reinforcing steel/concrete interface by combination sensors [J]. Anal. Chem., 2006, 78(9): 3179

[24] Angst U, Vennesland ϕ. Detecting critical chloride content in concrete using embedded ion selective electrodes-effect of liquid junction and membrane potentials [J]. Mater. Corros., 2009, 60(8): 638

[25] 王金龙, 王佳, 贾红刚等. Ag/AgCl 固体参比电极研究与应用的现状与进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(2): 81

[26] 尹鹏飞, 侯文涛, 许立坤等. 热浸涂银/氯化银和银/卤化银参比电极对比研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, (5): 407

[27] 张燕, 宋玉苏, 王源升. Ag/AgCl 参比电极性能研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(3): 176

[28] 周海晖, 陈范才. Ag/AgCl 固体参比电极的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 234

[29] 卫云鸽, 曹全喜, 雷梦碧等. 全固体 Ag/AgCl 电极的制备工艺研究 [J]. 功能材料, 2010, A(03): 441

[30] 黄芳丽, 曹全喜, 卫云鸽等. Ag/AgCl 电极的制备及电化学性能 [J]. 电子科技, 2010, 23(6): 29

[31] 张燕, 宋玉苏, 王源升. 电解型 Ag/AgCl 参比探头的制备及性能研究 [J]. 材料保护, 2007, 40(11): 59

[32] Ipavec A, Vuk T, Gabrovšek R, et al. Chloride binding into hydrated blended cements: The influence of limestone and alkalinity [J]. Cem. Concr. Res., 2013, 4: 874

[33] Glass G, Buenfeld N. The influence of chloride binding on the chloride induced corrosion risk in reinforced concrete [J]. Corros. Sci., 2000, 42(2): 329

[34] Martin Pérez B, Zibara H, Hooton R, et al. A study of the effect of chloride binding on service life preidictions [J]. Cem. Concr. Res., 2000, 30(8): 1215

[35] Yuan Q, Shi C, Schutter G D, et al. Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment: A review [J]. Constr. Build. Mater., 2009, 23(1): 1

[36] Ishida T, Miyahara S, Maruya T. Chloride binding capacity of mortars made with various Portland cements and mineral admixtures [J]. J. Adv. Concr. Technol., 2008, 6(2): 287

